BEST AVAILABLE COPY

Rec'd PCT/PTO 08 APR 2005
10/520815
PCT/KR 2004/002104
RO/KR 20.08.2004

REC'D 27 SEP 2004
WIPO PCT

대한민국특허청
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호 : 10-2003-0057992
Application Number

출 원 년 월 일 : 2003년 08월 21일
Date of Application AUG 21, 2003

출 원 인 : 학교법인 포항공과대학교
Applicant(s) POSTECH FOUNDATION

2004 년 06 월 21 일

특 허 청
COMMISSIONER

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【참조번호】 0011
【제출일자】 2003.08.21
【국제특허분류】 H01B
【발명의 명칭】 저유전 특성의 유기 실리케이트 고분자 복합체
【발명의 영문명칭】 Organosilicate polymer composites having the low dielectric chracteristics
【출원인】
【명칭】 학교법인 포항공과대학교
【출원인코드】 2-1999-900096-8
【대리인】
【성명】 이영필
【대리인코드】 9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】 1999-050323-2
【대리인】
【성명】 이해영
【대리인코드】 9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】 2000-006267-7
【발명자】
【성명의 국문표기】 이문호
【성명의 영문표기】 REE,Moonhor
【주민등록번호】 540817-1066928
【우편번호】 790-330
【주소】 경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 화학과
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 오원태
【성명의 영문표기】 OH,Weontae
【주민등록번호】 690308-1079924

【우편번호】 790-330
【주소】 경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 화학과
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 황용택
【성명의 영문표기】 HWANG,Yong-taek
【주민등록번호】 721224-1482318
【우편번호】 790-330
【주소】 경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교 화학과
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 이병두
【성명의 영문표기】 LEE,Byeongdu
【주민등록번호】 720525-1772116
【우편번호】 790-330
【주소】 경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교 화학과
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
이영필 (인) 대리인
이해영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 33 면 33,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 18 항 685,000 원
【합계】 747,000 원
【감면사유】 학교
【감면후 수수료】 373,500 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 말단에 가수분해성 알콕시실릴기를 갖는 방사형의 기공 유도체 고분자를 중심으로 하고, 이 기공 유도체 고분자에 유기 실리케이트 고분자가 화학적으로 결합되어 얻어진 유기/무기 혼성 고분자의 열처리 반응 결과물을 포함하며, 기공이 도입된 유기실리케이트 고분자 복합체 및 이 유기실리케이트 고분자 복합체로 이루어진 박막을 갖는 반도체 소자를 제공한다. 이와 같은 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막은 유전율이 매우 낮아 반도체 소자의 절연막으로서 유용하다.

【대표도】

도 3

【명세서】

【발명의 명칭】

저유전 특성의 유기 실리케이트 고분자 복합체{Organosilicate polymer composites having the low dielectric chracteristics}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 방사형 고분자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명에 따른 유기/무기 혼성 고분자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 나노기공을 갖는 유기실리케이트 고분자 복합체의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 4는 본 발명의 실시예 1-1에 따라 제조된 유기/무기 혼성 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도면이고,

도 5는 본 발명의 실시예 1-1에 따라 제조된 유기/무기 혼성 고분자의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이고,

도 6은 본 발명의 실시예 2-1에 따라 제조된 유기/무기 혼성 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도면이고,

도 7은 본 발명의 실시예 2-1에 따라 제조된 유기/무기 혼성 고분자의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이고,

도 8a-c는 본 발명의 합성예 1에 따라 제조된 고분자의 FT-IR 스펙트럼, ^{1}H NMR 스펙트럼 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 9a-c는 본 발명의 합성예 2에 따라 제조된 고분자의 FT-IR 스펙트럼, ^{1}H NMR 스펙트럼 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

10> 본 발명은 나노기공이 도입된 유기 실리케이트 고분자 복합체 및 이로 이루어진 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 정보전달, 정보처리 및 정보저장용 기기의 핵심부품에 사용되는 고성능 집적회로를 제조할 수 있는 유기/무기 혼성 고분자를 단일 전구체로 이용하여 형성된 나노미터 크기의 기공을 갖는 초저유전 특성의 유기 실리케이트 고분자 복합체 및 이로 이루어진 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막에 관한 것이다.

11> 최근 전자업계에는 다층구조를 갖는 집적회로의 밀도, 예를 들면 메모리와 논리칩들을 증가시켜, 회로의 수행능력을 증가시키고 비용을 절감시키고자 하는 요구가 계속되고 있다. 이러한 목표를 달성하기 위하여, 칩 크기를 계속적으로 줄이고 있으며, 이와 동시에 절연체의 유전상수를 낮출 수 있는 새로운 절연박막 재료를 개발하려는 노력을 배가하고 있다. 현재 사용되고 있는 저유전 절연박막 물질은 실리콘 다이옥사이드로서 유전상수는 대략 3.5-4.0이다. 이 물질은 반도체 제조 공정과 관련된 처리과정의 다양한 화학적, 열적 처리 과정을 견딜 수 있을 만큼 강한 물리적 성질 및 열적 안정성을 가지고 있다.

12> 그러나, 최근의 다층구조를 갖는 고성능 집적회로는 도체로서 전도성이 뛰어나고 값이 비교적 저렴한 구리를, 저유전 절연물질로는 유전상수 2.5 이하를 만족할 수 있는 신소재를 필요로 하고 있다. 집적회로의 크기가 점차로 작아짐에 따라 신호지연과 크로스토크 현상은 디바

이스 성능향상에 있어 지대한 장애를 유발한다. 신호지연과 크로스토크 문제를 해결하기 위해 저유전 상수 특성을 갖는 절연물질의 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 초저유전 상수 특성을 갖는 절연물질의 개발을 위해 나노미터 크기의 기공을 절연물질 또는 절연물질의 박막내에 도입해야 하는데, 주로 나노기공을 유도할 수 있는 유기 고분자 화합물의 열분해를 통하여 절연재료내에 나노미터 크기의 기공을 유도하는 방법을 사용한다. 하지만 지금까지의 기술은 나노기공의 크기와 분포를 이상적인 수준에서 제어하기가 어렵다. 이것은 절연재료와 기공 유도체 고분자의 상분리 현상과 이에 따른 기공크기의 불규칙성 및 기공분포의 불균일도가 나타나기 때문이다.

13> 현재 실리케이트계 및 나노기공 실리케이트계, 방향족계 고분자, 불소화 방향족 고분자계, 유기-무기 복합재료 등을 대상으로 저유전 특성을 갖는 재료를 개발하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 초저유전 상수 특성의 절연재료 개발은 2.5 이하의 유전율 구현 외에도 반도체 제조공정과 반도체 내구성에 요구되는 열안정성, 기계적 성질, 켐-멕 폴리싱 (chem-mech polishing) 적합성, 에칭 (etching) 특성, 계면 적합성, 전기적 특성 등의 확보가 이루어져야 한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

14> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 반도체 제조공정과 반도체 내구성에 요구되는 제반 특성이 우수하면서 낮은 유전율을 가지는 절연 재료 및 이로 된 박막을 채용한 반도체 소자를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

5> 상기 기술적 과제를 제공하기 위하여 본 발명에서는 말단에 가수분해성 알콕시실릴기를 갖는 방사형의 기공 유도체 고분자를 중심으로 하고, 이 기공 유도체 고분자에 유기 실리케이트 고분자가 화학적으로 결합되어 얻어진 유기/무기 혼성 고분자의 열처리 반응 결과물을 포함하며, 기공이 도입된 유기실리케이트 고분자 복합체를 제공한다.

6> 본 발명의 다른 기술적 과제는 유기 실리케이트 고분자 복합체를 포함하는 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막을 채용한 반도체 소자에 의하여 이루어진다.

7> 상기 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 유전율이 1.40 내지 2.00으로서 초저유전 특성을 갖는다.

8> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 살펴보기로 한다.

9> 본 발명은 유기 실리케이트 고분자에 나노미터 크기의 기공을 만들 수 있는 유기물의 기공 유도체를 화학적으로 결합시킨 공중합체와 그 제조 방법과, 이를 전구체로 사용하여 나노미터 크기의 기공을 갖는 초저유전 유기실리케이트 고분자 복합체 및 유기실리케이트 고분자 복합체 박막을 제조하는 방법을 제공한다. 이와 같이 제조된 나노기공을 갖는 유기실리케이트 고분자 복합체 또는 유기실리케이트 고분자 복합체 박막의 기공 크기는 수 나노 미터 (5-10 nm 지름) 이내에서 일정한 수준으로 유지할 수 있다. 또한 유기실리케이트 고분자와 기공 유도체 간의 상분리 현상을 원천적으로 방지할 수 있기 때문에, 만들어진 기공이 유기실리케이트 고분자 복합체 또는 유기실리케이트 고분자 복합체 박막 내에서 균일하게 분포할 수 있도록 제어할 수 있다.

20> 본 발명에 따른 유기/무기 혼성 고분자의 제조방법에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

:1> 먼저, 기공 유도체로 사용된 방사형의 고분자와 유기 실리케이트 고분자를 혼합하고 여기에 용매를 부가하여 균일한 혼합물을 만든다. 이 때 용매로는 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 에탄올 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 톨루엔과 에탄올의 1:1 부피비로 혼합된 혼합용매를 사용한다. 상기 용매의 함량은 방사형 고분자와 유기 실리케이트 고분자의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 500 내지 1500 중량부인 것이 바람직하다. 이 때 상기의 혼합물은 최종적으로 합성되는 유기/무기 혼성 고분자에서 원하는 기공 유도체의 비율을 만들기 위하여 방사형의 기공 유도체 고분자와 유기 실리케이트 고분자의 혼합 중량비를 적절히 조절할 수 있는데, 상기 기공 유도체 고분자와 유기 실리케이트 고분자의 혼합 중량비는 바람직하게는 1:99-40:60인 것이 바람직하다. 만약 방사형의 기공 유도체 고분자의 혼합 중량비가 상기 범위를 초과하면 나노크기의 기공형성이 용이하지 않아 바람직하지 못하고, 합성되는 혼성고분자 화합물의 젤화가 쉽게 일어나므로 용매에 혼합하여 균일한 용액을 만들 수 없게 되는 단점이 있다.

22> 이어서, 상기 혼합물에 촉매로서 산을 부가하여 혼합물의 pH를 적절하게 조절한다.

23> 상기 산으로는 염산, 질산, 황산 등을 사용하며, 바람직하게는 pH 1.0-3.0 의 범위를 갖는 염산 수용액을 촉매로 사용한다. pH 2.0의 염산 수용액을 사용하는 경우, 유기실리케이트 고분자의 총중량의 2-4배에 해당하는 부피로 첨가한다.

24> 상술한 바와 같이 상기 반응에 사용되는 염산수용액의 pH는 1.0-3.0 범위로 조절하는 것이 바람직한데, 만약 염산수용액 촉매의 pH가 3.0을 초과하는 경우에는 졸-겔 중합반응이 매우 느리게 진행되어 적절한 분자량 범위를 갖는 혼성 고분자를 제조하기가 곤란하고, 상기 범위 미만인 경우에는 과도한 졸-겔 중합반응이 진행되어 용매에 용해되지 않은 겔 상태의 고분자 화합물이 만들어지기 쉬워 바람직하지 못하다.

5> 상기 반응 혼합물은 산을 부가하여 pH를 소정범위로 조절한 후, 상온에서 약 1시간 동안 교반시키고, 반응 혼합물의 온도를 40 내지 80℃로 올린 후, 3 내지 6일 동안 교반시키며 반응시킨다. 만약 반응온도가 상기 범위보다 너무 높거나 반응시간이 상기 범위보다 너무 길면 과도한 중합반응이 진행되어 불용성의 젤 상태의 고분자화합물이 얻어지며 반대로 반응온도가 상기 범위보다 너무 낮거나 반응시간이 상기 범위보다 너무 짧으면 적절한 수준의 분자량을 갖는 혼성고분자 화합물을 얻기 어렵다.

26> 이상과 같은 반응으로 방사형의 기공 유도체 고분자가 갖고 있는 반응성 트리알콕시실릴기와 유기실리케이트가 갖고 있는 반응성 알콕시실릴기가 가수분해되고, 이들의 탈수, 및 축합반응에 의하여 방사형의 기공 유도체 고분자와 유기실리케이트 고분자는 화학적으로 서로 결합하게 된다.

27> 그 후, 상기 반응 혼합물을 상온으로 냉각한 후, 여기에 증류수를 첨가하여 촉매로 사용된 산을 제거하고, 이를 분리하여 목적하는 무기-유기 혼성 고분자를 얻을 수 있다.

28> 본 발명의 무기-유기 혼성 고분자는 도 2에 도시된 바와 같이 순수한 방사형의 기공 유도체 고분자를 중심으로 갖는 유기 실리케이트 고분자가 화학적으로 결합된 구조를 갖고 있다.

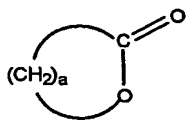
29> 상술한 분리과정은 출발물질인 방사형의 기공 유도체 고분자와 유기 실리케이트 고분자의 종류에 따라 달라지나, 하기 과정에 따라 실시하는 것이 바람직하다.

30> 상기 반응 혼합물에 무수 Na_2SO_4와 같은 건조제를 과량 첨가하여 용액 속에 존재하는 미량의 수분을 제거한다. 이어서, 상기 결과물로부터 용매를 감압하에서 제거하여 점성이 높은 방사형의 기공 유도체 고분자를 중심으로 갖는 유기 실리케이트 혼성 고분자를 분리해낸다. 분

리해낸 고분자에 펜탄과 같은 용매를 첨가하여 미량의 반응용매를 제거하고 건조하여 순수한 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있게 된다.

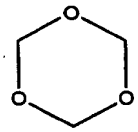
1> 본 발명에서 사용하는 방사형의 기공 유도체 고분자는 도 1과 같은 구조를 갖는다. 이를 참조하면, 중심부와 가지부로 구성되며, 가지부는 말단기(X)를 갖고 있는데, 상기 말단기로서 유기 실리케이트 고분자와 반응하여 화학적으로 결합할 수 있는 즉, 가수분해가능한 알콕시실릴기를 갖는다. 그리고 가지부(R, branch)는 화학식 1a 내지 1d로 표시되는 환형의 유기모너머를 개환중합시켜서 만들 수 있다. [화학식 1a]

2>



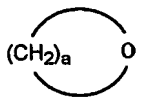
3> [화학식 1b]

4>



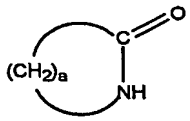
5> [화학식 1c]

6>



7> [화학식 1d]

8>



9> 상기식중, a는 2 내지 5의 수이다.

0> 부연설명하면, 본 발명의 방사형 고분자는, 하기 화학식 2 내지 5 중 하나의 환형구조 유기모노머를 다가알콜($R-(OH)_n(n\geq 2)$)과 개환중합시키고, 그 결과물을 다시 메톡시기 또는 에톡시기를 갖는 실란화합물과 반응시켜 제조될 수 있다. 여기에서 다가알콜은 디(트리메틸올 프로판), 디(펜타에리트리톨) 또는 그의 유도체인 것이 바람직하다.

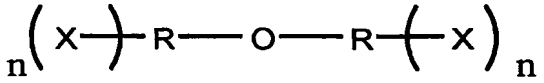
1> 상기 가수분해성 알콕시실릴기의 예로서, $-OCONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$, $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$, $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$, 또는 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$을 들 수 있다.

2> 상기 방사형의 기공 유도체 고분자의 중심부는 C1-C30의 지방족 에테르 및 C6-C30의 방향족 에테르(ether)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 화합물을 이용하여 형성되며, 상기 화합물의 구체적인 예로서, 디(트리메틸올 프로판), 디(펜타에리트리톨), 또는 이들로부터 유도체로서, 복수개의 하이드록시 말단기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

3> 본 발명에서 사용하는 방사형의 기공 유도체 고분자는 상기와 같은 다가알콜의 중심부 화합물과 함께 화학식 1a-1d로 표시되는 화합물과 같은 환형의 유기 모너머를 개환중합하여 도 1의 X가 하이드록시기(-OH)를 갖는 방사형 고분자를 합성한 후, 다시 이를 알콕시기를 갖는 실란화합물과 반응하여 하이드록시 말단기를 반응성 알콕시실릴기로 개질하여 준비된다.

4> 상기 방사형의 기공 유도체 고분자는 하기 화학식 4로 표시되는 에테르 구조를 갖고, 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는다.

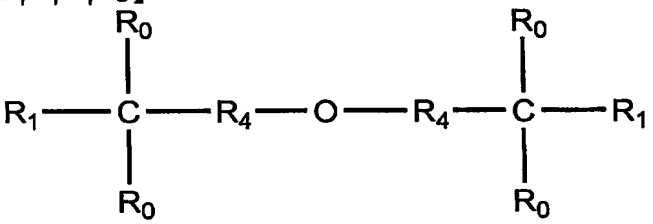
5> 【화학식 4】



3> 상기식중, n은 2 내지 64이고, R은 다가알콜 ($R-(OH)_k(k\geq 2)$)에서 유래한 것이며, X는 $-OCONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$, $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$, $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 및 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 중에서 선택된 하나의 말단기를 나타낸다.

7> 상기 방사형의 기공 유도체 고분자는 하기 화학식 5로 표시되는 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는다.

8> 【화학식 5】

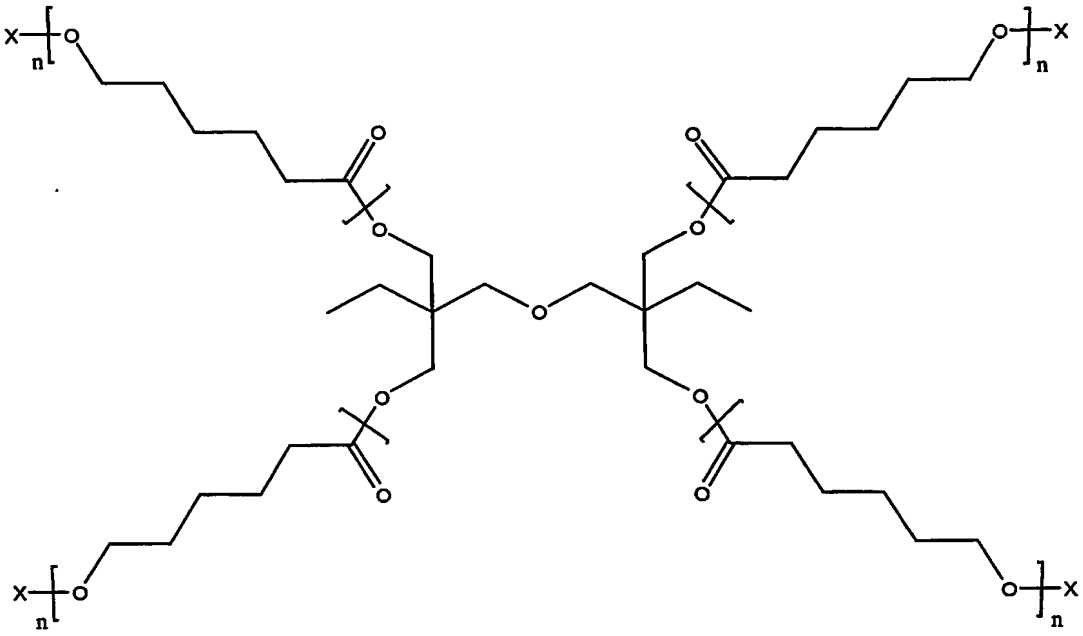


9> 상기식중, R_0는 $-CH_2O-[CO-(CH_2)_5-O]_a-X$, R_1은 $-C_2H_5$ 또는 $-CH_2O-[CO-(CH_2)_5-O]_a-X$이고, X는 $-OCONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$,

10> $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$, $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 또는 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$중에서 선택된 하나의 치환기를 나타내고, a는 2 내지 20의 수이고, R_4는 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌이다.

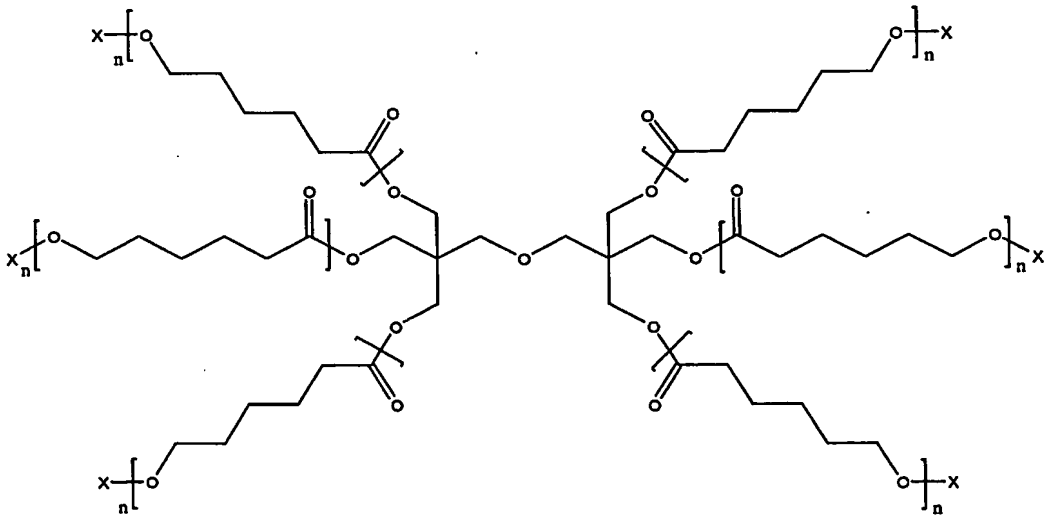
11> 바람직하게는 상기 방사형의 기공 유도체 고분자는 하기 화학식 2 또는 3으로 표시된다.

52> 【화학식 2】



53> 상기식중, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$, $-CH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$, $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 또는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$이고, n은 2 내지 20이다.

54> 【화학식 3】



5> 상기식중, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$, $-CH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$, $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 또는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$이고, n은 2 내지 20이다.

6> 본 발명에서 사용한 방사형의 기공 유도체 고분자 및 그의 제조방법은 본 특허에 참조로서 통합된 본 출원인에 의한 국내 출원번호 2003-0041384호를 참조할 수 있다.

7> 본 발명에 사용되는 유기실리케이트 고분자는 중심 실리콘 원소에 수소, 메틸, 또는 에틸기를 가지며 반응성 말단기로서 가수분해 가능한 메톡시기, 에톡시기 등과 같은 탄소수 1 내지 5의 알콕시기를 가지고, 중량 평균 분자량(Mw)은 3,000-20,000 g/mol의 범위를 가진다.

8> 상기의 유기 실리케이트 고분자는 특별하게 제한되는 것은 아니지만, 졸-겔 공정에 따라 트리클로로실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸디에톡시실란, 에틸디메톡시실란, 비스트리메톡시실릴에탄, 비스트리에톡시실릴에탄, 비스트리에톡시실릴메탄,
비스트리에톡시실릴옥탄, 또는 비스트리메톡시실릴헥산으로 이루어지는 군으로부터 단독 또는 두가지 이상의 실란 화합물의 가수분해 및 탈수, 축합하여 얻어진 것을 사용한다. 또는 상기 유기 실리케이트 고분자로서, 메틸실세스퀴옥센, 하이드로젠실세스퀴옥센, 에틸실세스퀴옥산, 등을 이용할 수 있다.

9> 상술한 제조방법에 따라 얻어진 본 발명의 유기-무기 혼성 고분자는 중량 평균 분자량이 3,000-100,000 g/mol의 범위이고, 핵자기 공명 분광법을 이용하여 분석한 결과, 방사형 고분자는 1-50 중량%이고, 유기 실리케이트 고분자는 50-99 중량%를 차지한다.

0> 상기한 특성을 갖는 유기-무기 혼성 고분자는 나노 크기의 기공을 갖고 저유전 상수 특성을 갖는 유기 실리케이트 고분자 복합체 및 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 제조를 위한 단일 전구체로서 사용된다.

1> 저유전 특성의 유기 실리케이트 고분자 복합체는, 방사형의 기공 유도체가 1-50 중량%을 갖는 유기/무기 혼성 고분자를 200 내지 500℃에서 열처리하여 졸-겔 공정에 따라 경화시키고 기공을 형성시켜서 얻을 수 있다.

2> 또한, 저유전 특성의 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막은 유기용매에 균일하게 혼합된 상기의 유기/무기 혼성 고분자를 기판에 도포한 후, 스핀코팅하고 이 상태에서 200 내지 500℃에서 열처리하여 경화 및 기공 형성 과정을 통하여 얻을 수 있다. 여기에서 유기용매로는 메틸이소부틸케톤, 아세톤, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 또는 그 혼합물을 이용할 수 있고, 이의 함량은 유기-무기 혼성 고분자 100 중량부를 기준으로 하여 50 내지 99 중량부이다.

3> 상기 열처리시 불활성 가스(예: 질소, 아르곤) 또는 진공 분위기하에서 실시하는 것이바람직하며, 상기 기판으로는 지지역할을 하는 부재라면 모두 다 사용가능하며, 이의 예로서 실리콘 기판, 유리 기판 등이 있다.

4> 상술한 바와 같이 열처리온도조건에 따라 유기/무기 혼성 고분자에서 유기 실리케이트 부분은 졸-겔 반응에 의하여 경화가 진행되는 반면, 방사형의 기공 유도체 고분자 부분은 열분해되어 제거되어 나노미터 크기의 기공이 형성된다. 이와 아울러 방사형 기공유도체 고분자는 혼성 고분자의 유기 실리케이트 고분자 부분과 화학적으로 결합되어 있으므로 열경화 과정 동안 방사형 기공 유도체의 상분리 현상을 방지할 수 있으므로 열분해에 의해 만들어지는 기공은 크기가 나노미터 수준으로 조절될 수 있으며 완전히 경화된 유기실리케이트 고분자 내에 고르게 분산되는 특징을 갖는다. 이렇게 만들어진 기공이 도입된 유기실리케이트 고분자 복합체는

초기에 도입된 기공 유도체의 양에 따라 만들어지는 기공의 양이 달라지게 되며, 대체로 633 nm의 파장에서 1.40-1.20의 굴절율 값을 갖고, 기공도는 1 내지 40% 범위이고, 유전율은 1.40 내지 2.00 범위이다.

<5> 상기 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 두께는 용액에 포함된 유기/무기 혼성 고분자의 농도와 스핀코팅의 회전속도로 조절할 수 있다.

<6> 상기한 바와 같이, 본 발명의 방법에 따라 만들어진 유기/무기 혼성고분자 화합물은 방사형 고분자를 기공 유도체로 가지므로, 유기실리케이트 고분자 복합체 및 유기실리케이트 고분자 복합체 박막의 내부에 나노미터 크기의 미세한 기공을 고르게 생성시킬 수 있으며, 나노 기공이 도입된 유기실리케이트 고분자 재료는 매우 낮은 유전상수 특성을 발휘하게 되므로 차세대 초저유전 상수 특성을 갖는 반도체 소자의 박막(특히, 절연막) 재료로 사용하기에 적합하다. 반도체 소자의 박막으로 이용되는 경우, 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 두께는 50 내지 2000 nm인 것이 바람직하다.

<7> 이하에서는 실시예를 참조하면서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위해 예시적으로 제공된 것으로, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

<8> 합성예 1: 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (Mw(중량 평균 분자량)=8,000 g/mol)(화학식 2, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$)

<9> 40g (344.5mmol)의 ε-카프로락톤과 2g (8.5 mmol)의 디(트리메틸올) 프로판을 완전히 건조된 반응기에 넣은 후, 교반시키며 질소분위기하에서 가열하여 110℃로 유지하였다. 혼합물이 완전히 용융혼합되어 투명해진 후, 여기에 스테이너스 2-에틸헥사노에이트를 디(트리메틸올) 프로

판의 1/100 몰에 해당하는 양으로서 1% 톨루엔 용액 4 mL를 첨가하였다. 모든 반응물이 첨가된 반응용기의 온도를 110℃로 유지한 상태에서 계속 교반시키며 24시간 반응시켰다. 반응이 종결된 후 합성된 고분자화합물을 소량의 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 후, 차가운 메탄올을 첨가시켜 침전시켰다. 침전된 고분자 화합물을 분리하고 진공 건조시켜 수율 90%이상으로 분자량(M_w)이 7,000g/mol이고 화학식 2에서 X가 수소인 흰색의 방사형 4-가지 고분자(중간체)를 얻었다.

'0> 상기 고분자 물질 12.0g을 완전히 건조된 반응기에 넣은 후, 여기에 테트라하이드로퓨란 용매 200 mL 를 넣어 교반시키며 완전히 녹여 투명하고 균일한 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 과량의 3-이소시아네이토프로필 트리에톡시실란 6.0 g을 첨가하고 질소분위기에서 60℃ 온도로 교반하며 48 시간동안 반응시켰다. 반응종결 후, 반응혼합 용액에 들어있는 용매를 감압하여 제거하고 펜탄을 첨가하여 분자량(M_w)이 8,000g/mol이고, 반응성 말단기로서 트리에톡시실란기를 갖는 화학식 2에서 X가 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$인 방사형 4-가지 고분자(고분자 A)를 제조하였다. 상기 고분자 생성물을 침전시켜 분리하고 진공상태에서 건조하였으며 수득율은 90%이상이었다. 상기 고분자 물질을 적외선 분광기(IR) 및 핵자기 공명 스펙트럼(NMR)을 이용하여 합성 여부를 확인하였다(도 8a 내지 8c).

71> 합성예 2: 방사형 (-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$)의 제조

72> 20g (175 mmol)의 ε-카프로락톤, 0.9g (3.6mmol)의 디(펜타에리트리톨) 및 디(펜타에리트리톨)의 1/100몰에 해당하는 양의 스테이너스 2-에틸헥사노에이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 반응시켜 수율 90% 이상으로 중량 평균 분자량(M_w) 8,000 g/mol인 흰색의 방사형 6-가지 고분자(화학식 8에서 X가 수소인 화합물)를 얻었다.

3> 상기 고분자 물질 10g을 과량의 3-이소시아네이토프로필 트리에톡시실란 8g과 실시예 1과 같이 반응시켜 분자량(M_w)이 9,000 g/mol이고 반응성 말단기로서 트리에톡시실란기를 갖는 방사형 6-가지 고분자(화학식 3에서 X가 $-OCONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$인 화합물; 고분자 B)를 제조하였다. 또한, 실시예 1과 같은 방법으로 합성 여부를 NMR 및 IR로 확인하였다(도 9a 내지 도 9c).

4> 실시예 1-1. 방사형의 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 2, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$)를 기공 유도체로 갖는 유기/무기 혼성 고분자의 합성

5> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (Mw = 8,000 g/mol)(화학식 2, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$)1 g과 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol) 9g을 완전히 건조된 반응기에 넣고 톨루엔과 에탄올이 1:1 부피비로 혼합된 용매 100 mL를 부가한 후, 상온의 질소 분위기하에서 혼합물이 완전히 균일하게 용해되도록 교반시켰다. 상기의 혼합용액에 pH 2.0의 염산 수용액 30 mL를 서서히 첨가하였다.

6> 모든 반응물이 첨가된 반응용기의 온도를 상온으로 유지한 상태에서 계속 교반시키면서 1시간 동안 반응시키고 나서, 반응 혼합물의 온도를 60°C로 올려 4일간 반응시켰다.

7> 반응이 종결되면 합성된 유기/무기 혼성 고분자를 상온으로 냉각한 후, 여기에 증류수를 첨가하여 촉매로 사용된 염산을 추출하였다. 염산이 제거된 유기/무기 혼성 고분자에 무수 Na_2SO_4를 과량 첨가하여 용액 속에 존재하는 미량의 수분을 제거하고 여과한 다음, 감압하에서 반응용매를 제거하면 점성이 높은 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. 여기에 펜탄 용매를 첨가하여 미량의 반응용매를 제거하고 건조하면 도 2와 같은 형태의 중량 평균 분자량(Mw)이 5,000 g/mol인 유기-무기 혼성 고분자를 얻었다 (수율: 약 80%).

8> 상기 과정에 따라 얻은 혼성 고분자의 적외선 분광기(IR)와 핵자기 공명 스펙트럼(NMR) 및 분자량 측정을 통하여 합성 여부를 확인하였다 (도 4 및 5 참조).

9> 실시예 1-2.

0> 방사형의 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 2, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$) (Mw = 8,000 g/mol)의 함량이 2g이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 8g인 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

1> 그 결과, 중량 평균 분자량(Mw)이 5,500 g/mol 인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다(수율: 약 80%).

2> 실시예 1-3

3> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 2, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$)(Mw= 8,000 g/mol)의 함량이 3 g 이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 7 g인 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

4> 그 결과, 중량 평균 분자량(Mw)이 5,800 g/mol인 유기/무기 고분자를 얻을 수 있었다(수율: 약 80%)

5> 실시예 2-1. 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$)를 기공 유도체로 갖는 유기실리케이트 혼성 고분자의 합성

6> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 2, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$)(Mw = 8,000 g/mol) 1 g과 메틸실세스퀴옥센 (Mw= 3,000 g/mol) 9 g 대신 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$) (Mw = 9,000 g/mol) 1 g과 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol) 9g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

[37] 그 결과, 도 2와 같은 형태의 중량 평균 분자량(Mw)이 6,500 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

[38] 상기 과정에 따라 얻은 혼성 고분자의 적외선 분광기(IR)와 핵자기 공명 스펙트럼(NMR) 및 분자량 측정을 통하여 합성 여부를 확인하였다(도 6 및 7 참조).

[39] 실시예 2-2

[40] 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$) (Mw = 9,000 g/mol)의 함량이 2 g이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 8 g인 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

[41] 그 결과, 중량 평균 분자량(Mw)이 7,000 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 80%)

[42] 실시예 2-3

[43] 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$) (Mw = 9,000 g/mol)의 함량이 3 g이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 7 g인 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

[44] 그 결과, 중량 평균 분자량(Mw)이 7,700 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

[45] 실시예 3-1 방사형 4가지 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 2, X는 $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$)를 기공 유도체로 갖는 유기/무기 혼성 고분자의 합성

6> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 2, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$) (Mw= 8,000 g/mol) 대신 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 2, X는 $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1와 동일한 방법에 따라 실시하였다.

7> 그 결과, 도 2와 같은 형태의 중량 평균 분자량(Mw)이 5,000 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

8> 실시예 3-2

9> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 2, X는 $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$)(Mw = 8,000 g/mol)의 함량이 2 g 이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 8g인 것을 제외하고는, 실시예 3-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

10> 상기와 같은 조건에서 반응시키면 분자량(Mw)이 5,200 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다.(수율: 약 80%)

11> 실시예 3-2

12> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 2, X는 $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$)의 함량이 3 g 이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 7g인 것을 제외하고는, 실시예 3-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

13> 상기와 같은 조건에서 반응시키면 분자량([illegible])이 6,000 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

14> 실시예 4-1. 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$)를 기공유도체로 갖는 유기/무기 혼성고분자 화합물의 합성

[15] 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$) (Mw = 8,000 g/mol) (Mw=9,000 g/mol) 대신 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$) (Mw = 9,100 g/mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

[16] 상기와 같이 반응시키면 도 2와 같은 형태의 중량 평균 분자량(Mw)이 6,400 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 80%)

[17] 실시예 4-2

[18] 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$)(Mw= 9,100 g/mol)의 함량이 2 g이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw= 3,000 g/mol)의 함량이 8 g인 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

[19] 상기와 같은 조건에서 반응시키면 중량 평균 분자량(Mw)이 7,000 g/mol 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 80%)

[10] 실시예 4-3

[11] 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-OCH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$)(Mw = 9,100 g/mol)의 함량이 3 g이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 7 g인 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

[12] 상기와 같은 조건에서 반응시키면 중량 평균 분자량(Mw)이 7,400 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 80%)

<3> 실시예 5-1. 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 2, X는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$)를 기공유도체로 갖는 유기/무기 혼성 고분자 화합물의 합성

<4> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 2, X는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$)(Mw= 8,100 g/mol) 1 g 과 9 g의 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)을 사용하여 실시예 1-1과 같이 반응시키면 도 2와 같은 중량 평균 분자량(Mw)이 5,000 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

<5> 실시예 5-2.

<6> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 2, X는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$) (Mw = 8,100 g/mol)의 함량이 2 g 이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 8 g인 것을 제외하고는, 실시예 5-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

<7> 상기와 같은 조건에서 반응시키면, 중량 평균 분자량(Mw)이 5,200 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

<8> 실시예 5-3

<9> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 2, X는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$)(Mw = 8,100 g/mol)의 함량이 3 g이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 7 g인 것을 제외하고는, 실시예 5-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

<10> 상기와 같은 조건에서 반응시키면 중량 평균 분자량(Mw)이 6,000 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

1> 실시예 6-1. 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 3, X는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$)를 기공유도체로 갖는 유기/무기 혼성 고분자 화합물의 합성

2> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$)(Mw = 9,100 g/mol) 1 g과 9 g의 메틸실세스퀴옥센 (Mw= 3,000 g/mol)을 사용하여 실시예 1-1과 같이 반응시켰다.

3> 그 결과, 도 2와 같은 형태의 중량 평균 분자량(Mw)이 6,400 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 80% 이상)

4> 실시예 6-2

5> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$)(Mw= 9,100 g/mol)의 함량이 2 g이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 8 g인 것을 제외하고는, 실시예 6-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

6> 상기와 같은 조건에서 반응시키면, 중량 평균 분자량(Mw)이 6,900 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 80%)

7> 실시예 6-3

8> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$)(Mw = 9,100 g/mol)의 함량이 3 g 과 메틸실세스퀴옥센 (Mw= 3,000 g/mol)의 함량이 7 g인 것을 제외하고는, 실시예 6-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

9> 상기와 같은 조건에서 반응시키면, 중량 평균 분자량이 7,4600 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

0> 실시예 7-1. 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 2, X는 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$)를 기공유도체로 갖는 유기실리케이트 혼성고분자 화합물의 합성

1> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자(화학식 3, X는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$) 대신 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 2, X는 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$)(Mw= 8,000 g/mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

2> 실시예1과 같이 반응시키면, 도 2와 같은 형태의 중량 평균 분자량이 5,100 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

3> 실시예 7-2

4> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 2, X는 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$)(Mw = 8,000 g/mol)의 함량이 2 g이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 8 g인 것을 제외하고는, 실시예 7-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

5> 상기와 같은 조건에서 반응시키면, 중량 평균 분자량이 5,500 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

6> 실시예 7-3

7> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 2, X는 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$)(Mw = 8,000 g/mol)의 함량이 3 g 이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw= 3,000 g/mol)의 함량이 7 g인 것을 제외하고는, 실시예 7-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

8> 상기와 같은 조건에서 반응시키면, 중량 평균 분자량(Mw)이 6,000 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

9> 실시예 8-1. 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 3, X는 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$)를 기공 유도체로 갖는 유기/무기 혼성 고분자의 합성

0> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 3, X는 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$)(Mw = 9,000 g/mol) 1 g 과 9 g 의 메틸실세스퀴옥센 (Mw= 3,000 g/mol)을 사용하여 실시예 1-1과 같이 반응시켰다.

1> 그 결과, 도 2와 같은 형태의 중량 평균 분자량(Mw)이 6,200 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80% 이상)

2> 실시예 8-2

3> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 3, X는 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$)(Mw = 9,000 g/mol)의 함량이 2 g 이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 8 g인 것을 제외하고는, 실시예 8-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

4> 상기와 같은 조건에서 반응시키면, 중량 평균 분자량이 6,900 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

5> 실시예 8-3

6> 방사형 (ε-카프로락톤) 고분자 (화학식 3, X는 $-OCH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$)(Mw = 9,000 g/mol)의 함량이 3 g 이고, 메틸실세스퀴옥센 (Mw = 3,000 g/mol)의 함량이 7 g인 것을 제외하고는, 실시예 8-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

7> 상기와 같은 조건에서 반응시키면, 중량 평균 분자량이 7,500 g/mol인 유기/무기 혼성 고분자를 얻을 수 있었다. (수율: 약 80%)

[83] 하기 실시예는 상기 실시예들에 따라 얻어진 유기/무기 혼성 고분자를 단일 전구체로 이용한 초저유전 박막을 제조하는 것에 대한 것이다.

[89] 실시예 9-1. 초저유전 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 제조

[90] 실시예 1-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1g을 메틸이소부틸케톤 9 g에 균일하게 용해시킨 혼합 용액을 준비하고, 이를 실리콘 기질에 약 1000-5000 rpm의 속력으로 스핀코팅하여 박막을 만들었다. 이때 얻어지는 박막의 두께는 대략 100 nm 정도이다.

[91] 이상과 같이 준비된 박막을 질소 분위기하에서 분당 2 ℃의 승온 속력으로 400℃까지 올린 후, 400 ℃에서 60분간 유지하였다. 이때, 박막내에 포함된 유기실리케이트 고분자는 열경화가 진행되며, 250℃ 이상의 온도에서 방사형의 기공 유도체 고분자는 열분해되어 제거되고 박막 내부에는 기공이 만들어졌다. 열처리가 끝나면 승온 속력과 같은 속력으로 냉각시켜서 도 3과 같은 구조의 초저유전 상수의 특성을 갖는 기공이 도입된 유기실리케이트 고분자 복합체 박막을 준비할 수 있었다.

[92] 또한, 메틸실세스퀴옥센 단독으로 제조한 박막의 굴절율은 약 2.30-3.00 정도의 값을 갖는다. 이와 비교하여 이하에서 측정되는 고분자 복합체 박막의 굴절율은 상대적으로 낮게 측정되는데 이것은 박막내에 나노기공이 형성되었기 때문에 가능하다.

[93] 상기의 나노기공이 도입된 유기실리케이트 고분자 복합체 박막의 유전율은 2.140±0.020이었다.

[94] 실시예 9-2

[95] 실시예 1-1에서 얻은 유기/무기 혼성고분자 대신 실시예 1-2에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

6> 상기 과정에 따라 얻은 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 유전율은 1.880±0.020이었다.

7> 실시예 9-3

8> 실시예 1-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 실시예 1-3에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

9> 상기 과정에 따라 얻은 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 유전율은 1.740±0.040 이었다.

10> 실시예 10-1. 초저유전 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 제조

11> 실시예 2-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1 g을 메틸이소부틸케톤 9 g에 균일하게 용해시킨 혼합 용액을 준비하여 실리콘 기질에 약 1000-5000 rpm 의 속력으로 스핀코팅하여 박막을 만들었다. 이때 얻어지는 박막의 두께는 대략 100 nm 정도이다.

12> 이상과 같이 준비된 박막을 질소 분위기하에서 분당 2 ℃ 의 승온속력으로 400 ℃ 까지 올린 후, 400 ℃에서 60분간 유지하였다. 이때, 박막내에 포함된 방사형의 기공유도체 고분자는 열분해되어 제거되고 박막내부에는 기공이 만들어진다. 열처리가 끝나면 승온속력과 같은 속력으로 냉각시켜서 초저유전 상수의 특성을 갖는 기공이 도입된 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막을 준비할 수 있다. 위 박막의 유전율은 2.120±0.020 이었다.

13> 실시예 10-2

14> 실시예 2-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 실시예 2-2에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 10-1과 동일한 방법에 따라 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막을 준비할 수 있었다.

15> 상기 방법에 따라 만들어진 박막의 유전율은 1.850±0.020 이었다.

16> 실시예 10-3

7> 실시예 2-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 실시예 2-3에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 10-1과 동일한 방법에 따라 박막을 준비할 수 있었다.

8> 상기와 같은 조건으로 박막을 준비할 수 있고, 이렇게 만들어진 박막의 유전율은 1.700±0.040 이었다.

9> 실시예 11-1. 초저유전 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 제조

0> 상기 실시예 3-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1 g 을 메틸이소부틸케톤 9 g에 균일하게 용해시킨 혼합용액을 준비하여 실리콘 기질에 약 1000-5000 rpm의 속력으로 스핀코팅하여 박막을 만들었다. 이때 얻어지는 박막의 두께는 대략 100 nm 정도이다.

1> 이상과 같이 준비된 박막을 질소분위기하에서 분당 2 ℃ 의 승온속력으로 400 ℃ 까지 올린 후, 400 ℃에서 60분간 유지하였다. 이때, 박막내에 포함된 방사형의 기공유도체 고분자는 열분해되어 제거되고 박막내부에는 기공이 만들어진다. 열처리가 끝나면 승온속력과 같은 속력으로 냉각시켜서 초저유전 상수의 특성을 갖는 기공이 도입된 유기실리케이트 고분자 복합체 박막을 준비할 수 있었다. 위 박막의 유전율은 2.040±0.020 이었다.

72> 실시예 11-2

73> 상기 실시예 3-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 상기 실시예 3-2에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 11-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

74> 상기 과정에 따라 만들어진 박막의 유전율은 1.810±0.020 이었다.

75> 실시예 11-3.

76> 상기 실시예 3-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 상기 실시예 3-3에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 11-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

7> 상기 과정에 따라 만들어진 박막의 유전율은 1.710±0.040 이었다.

8> 실시예 12-1. 초저유전 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 제조

9> 상기 실시예 4-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1 g을 메틸이소부틸케톤 9 g에 균일하게 용해시킨 혼합 용액을 준비하여 실리콘 기질에 약 1000-5000 rpm의 속력으로 스핀코팅하여 박막을 만들었다. 이때 얻어지는 박막의 두께는 대략 100 nm 정도이다.

10> 이상과 같이 준비된 박막을 질소분위기하에서 분당 2 ℃의 승온속력으로 400 ℃ 까지 올린 후, 400 ℃에서 60분간 유지하였다. 이때, 박막내에 포함된 방사형의 기공유도체 고분자는 열분해되어 제거되고 박막내부에는 기공이 만들어진다. 열처리가 끝나면 승온속력과 같은 속력으로 냉각시켜서 초저유전 상수의 특성을 갖는 기공이 도입된 박막을 준비할 수 있었다. 이렇게 형성된 박막의 유전율은 2.050±0.020이었다.

31> 실시예 12-2.

32> 상기 실시예 4-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 상기 실시예 4-2에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 12-1과 동일한 방법에 따라 박막을 준비할 수 있고, 이렇게 만들어진 박막의 유전율은 1.850±0.020이었다.

83> 실시예 12-3

84> 상기 실시예 4-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 실시예 4-3에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 12-1과 동일한 상기와 같은 조건으로 박막을 준비할 수 있고, 이렇게 만들어진 박막의 유전율은 1.730±0.040이었다.

85> 실시예 13-1. 초저유전 유기 실리케이트 고분자 박막의 제조

[96] 상기 실시예 5-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1 g을 메틸이소부틸케톤 9 g 에 균일하게 용해시킨 혼합용액을 준비하여 실리콘 기질에 약 1000-5000 rpm의 속력으로 스핀코팅하여 박막을 만들었다. 이때 얻어지는 박막의 두께는 대략 100 nm 정도이다.

[97] 이상과 같이 준비된 박막을 질소분위기하에서 분당 2 ℃의 승온속력으로 400 ℃ 까지 올린 후, 400 ℃에서 60분간 유지하였다. 이때, 박막내에 포함된 방사형의 기공유도체 고분자는 열분해되어 제거되고 박막내부에는 기공이 만들어졌다. 열처리가 끝나면 승온속력과 같은 속력으로 냉각시켜서 초저유전 상수의 특성을 갖는 기공이 도입된 유기실리케이트 고분자 복합체 박막을 준비할 수 있었다. 위 박막의 유전율은 1.990±0.020이었다.

[98] 실시예 13-2.

[99] 상기 실시예 5-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 상기 실시예 5-2에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 13-1과 같은 방법에 따라 실시하였다.

[100] 상기 과정에 따라 만들어진 박막의 유전율은 1.820±0.030 이었다.

[101] 실시예 13-3.

[102] 상기 실시예 5-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 상기 실시예 5-3에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 13-1과 같은 방법에 따라 실시하였다.

[103] 상기와 같은 조건으로 박막을 준비할 수 있고, 이렇게 만들어진 박막의 유전율은 1.690±0.030 이었다.

[104] 실시예 14-1. 초저유전 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 제조

[105] 상기 실시예 6-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1 g을 메틸이소부틸케톤 용매 9 g에 균일하게 용해시킨 혼합용액을 준비하여 실리콘 기질에 약 1000-5000 rpm 의 속력으로 스핀코팅하여

박막을 만든다. 이때 얻어지는 박막의 두께는 대략 100 nm 정도이다. 하지만 박막의 두께는 혼합용액의 용액농도나 스핀코팅의 회전속력을 조절함으로써 변화시킬 수 있다. 이상과 같이 준비된 박막을 질소분위기하에서 분당 2 ℃ 의 승온속력으로 400 ℃ 까지 올린 후, 400 ℃에서 60분간 유지하였다. 이때, 박막내에 포함된 방사형의 기공유도체 고분자는 열분해되어 제거되고 박막 내부에는 기공이 만들어졌다. 열처리가 끝나면 승온속력과 같은 속력으로 냉각시켜서 도 3과 같은 구조의 초저유전 상수의 특성을 갖는 기공이 도입된 유기실리케이트 박막을 준비할 수 있었다. 위 박막의 유전율은 2.100±0.030 이었다.

<16> 실시예 14-2

<17> 상기 실시예 6-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 상기 실시예 6-2에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

<18> 상기 과정에 따라 만들어진 박막의 유전율은 1.805±0.030 이었다.

<19> 실시예 14-3

<20> 상기 실시예 6-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 대신 상기 실시예 6-2에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

<21> 상기와 같은 조건으로 박막을 준비할 수 있고, 이렇게 만들어진 박막의 유전율은 1.710±0.040 이었다.

<22> 실시예 15-1.

<23> 상기 실시예 7-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1 g을 메틸이소부틸케톤 용매 9 g 에 균일하게 용해시킨 혼합용액을 준비하여 실리콘 기질에 약 1000-5000 rpm의 속력으로 스핀코팅하여 박막을 만들었다.

4> 이상과 같이 준비된 박막을 질소분위기하에서 분당 2 ℃ 의 승온속력으로 400℃까지 올린 후, 400 ℃에서 60분간 유지하였다. 이 때, 박막내에 포함된 방사형의 기공유도체 고분자는 열분해되어 제거되고 박막내부에는 기공이 만들어졌다. 열처리가 끝나면 승온속력과 같은 속력으로 냉각시켜서 도 3과 같은 구조의 초저유전 상수의 특성을 갖는 기공이 도입된 유기실리케이트 박막을 준비할 수 있었다. 위 박막의 유전율은 2.100±0.020 이었다.

5> 실시예 15-2

6> 상기 실시예 7-1에서 유기/무기 혼성 고분자 대신 실시예 7-2에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 15-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

7> 상기와 같은 조건으로 박막을 준비할 수 있고, 이렇게 만들어진 박막의 유전율은 1.830±0.030 이었다.

8> 실시예 15-3

9> 상기 실시예 7-1에서 유기/무기 혼성 고분자 대신 실시예 7-3에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 15-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

10> 상기와 같은 조건으로 박막을 준비할 수 있고, 이렇게 만들어진 박막의 유전율은 1.680±0.050 이었다.

11> 실시예 16-1. 초저유전의 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 제조

12> 상기 실시예 8-1에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자 1 g을 메틸이소부틸케톤 9 g에 균일하게 용해시킨 혼합용액을 준비하여 실리콘 기질에 약 1000-5000 rpm 의 속력으로 스핀코팅하여 박막을 만들었다. 이때 얻어지는 박막의 두께는 대략 100 nm 정도이다.

3> 이상과 같이 준비된 박막을 질소분위기하에서 분당 2 ℃ 의 승온속력으로 400℃까지 올린 후, 400℃에서 60분간 유지하였다. 이때, 박막내에 포함된 방사형의 기공유도체 고분자는 열분해되어 제거되고 박막내부에는 기공이 만들어졌다. 열처리가 끝나면 승온속력과 같은 속력으로 냉각시켜서 초저유전 상수의 특성을 갖는 기공이 도입된 유기실리케이트 박막을 준비할 수 있었다.

4> 상기 박막의 유전율은 2.110±0.020이었다.

5> 실시예 16-2

6> 상기 실시예 8-1에서 유기/무기 혼성 고분자 대신 실시예 8-2에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 16-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

7> 상기와 같은 조건으로 박막을 준비할 수 있고, 이렇게 만들어진 박막의 유전율은 1.790±0.020이었다.

8> 실시예 16-3

9> 상기 실시예 8-1에서 유기/무기 혼성 고분자 대신 실시예 8-3에서 얻은 유기/무기 혼성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 16-1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

10> 상기와 같은 조건으로 박막을 준비할 수 있고, 이렇게 만들어진 박막의 유전율은 1.650±0.040이었다.

【발명의 효과】

21> 본 발명의 유기/무기 혼성 고분자는 도 1의 구조를 갖는 반응성 말단기를 갖는 방사형의 고분자를 기공 유도체로 사용하여 유기 실리케이트 고분자와의 화학적 결합을 통하여 제조된다. 이 유기/무기 혼성 고분자를 단일 전구체로서 이용하여 나노미터 크기의 기공을 가지면서 저유전

상수 특성을 갖는 유기 실리케이트 고분자 복합체 또는 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막을 만들 수 있다. 이와 같이 형성된 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막은 반도체 소자의 절연막으로 이용 가능하다.

<2> 본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

말단에 가수분해성 알콕시실릴기를 갖는 방사형의 기공 유도체 고분자를 중심으로 하고, 이 기공 유도체 고분자에 유기 실리케이트 고분자가 화학적으로 결합되어 얻어진 유기/무기 혼성 고분자의 열처리 반응 결과물을 포함하며, 기공이 도입된 유기실리케이트 고분자 복합체.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 열처리시 200 내지 500 ℃ 범위에서 이루어진 것을 특징으로 하는 유기 실리케이트 고분자 복합체.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 기공 유도체 고분자와 유기 실리케이트 고분자간의 화학적 결합이

,

방사형의 기공 유도체 고분자와 유기 실리케이트 고분자의 가수분해 및 탈수축합 반응에 의하여 형성된 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 방사형 기공유도체 고분자의 가수분해성 알콕시실릴기가 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$, $-CH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$, $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$, 또는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$인 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 방사형의 기공 유도체 고분자는 말단에 가수분해성 알콕시실릴기를 갖는 가지부(branch portion)와, 이 가지부와 연결되어 있는 중심부(central portion)를 포함하며, 상기 중심부는 C1-C30의 지방족 에테르 및 C6-C30의 방향족 에테르(ether)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 것을 이용하여 형성된 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

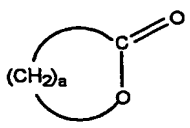
【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 방사형의 기공 유도체 고분자의 중심부는 디(트리메틸올 프로판), 디(펜타에리트리톨), 또는 이들로부터 유도된 복수개의 하이드록시 말단기를 갖는 화합물중에서 선택된 하나의 것을 이용하여 형성된 것임을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

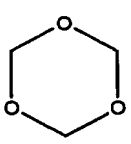
【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 말단에 가수분해성 알콕시실릴기를 갖는 방사형의 기공 유도체 고분자의 가지부는 화학식 1a 내지 1d로 표시되는 환형 화합물중 하나의 개환중합반응에 의하여 형성되는 것임을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

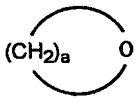
[화학식 1a]



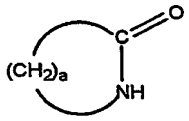
[화학식 1b]



[화학식 1c]



[화학식 1d]

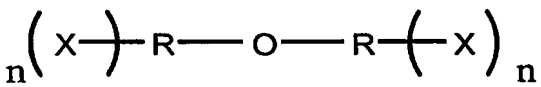


상기식 중, a는 2 내지 5의 수이다.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 방사형의 기공 유도체 고분자는 하기 화학식 4로 표시되는 에테르 구조를 갖고, 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

<화학식 4>



상기식중, n은 2 내지 64이고, R은 다가알콜 ($R-(OH)_k(k\geq 2)$)에서 유래한 것이며, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$, $-CH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$, $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3$

$-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 및 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 중에서 선택된 하나의 말단기를 나타낸다.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 하기 화학식 5로 표시되는 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체:

<화학식 5>

상기 화학식에서 R_0는 $-CH_2O-[CO-(CH_2)_5-O]_a-X$, R_1은 $-C_2H_5$ 또는 $-CH_2O-[CO-(CH_2)_5-O]_a-X$이고, X는 $-CONH-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$, $-CH_2CH(CH_3)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$, $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 또는 $-CH_2CH(OH)-CH_2O(CH_2)_3-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 중에서 선택된 하나의 치환기를 나타내고, a는 2 내지 20의 수이고, R_4는 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌이다.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 유기실리케이트 고분자는,

메틸실세스퀴옥센, 에틸실세스퀴옥센, 또는 하이드로젠실세스퀴옥센으로 이루어지는 군으로부터 선택되어지는 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

【청구항 11】

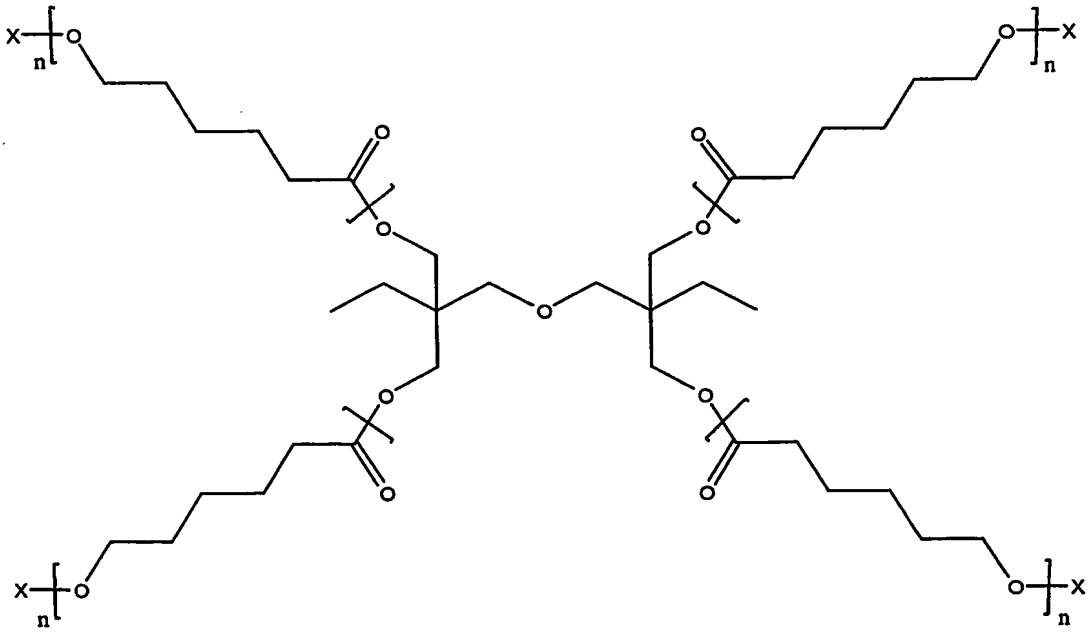
제1항에 있어서, 상기 유기 실리케이트 고분자는,

트리클로로실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸디에톡시실란, 에틸디메톡시실란, 비스트리메톡시실릴에탄, 비스트리에톡시실릴에탄, 비스트리에톡시실릴메탄, 비스트리에톡시실릴옥탄, 및 비스트리메톡시실릴헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물이 가수분해 및 축합반응하여 만들어지는 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 방사형의 기공 유도체 고분자가 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

[화학식 2]

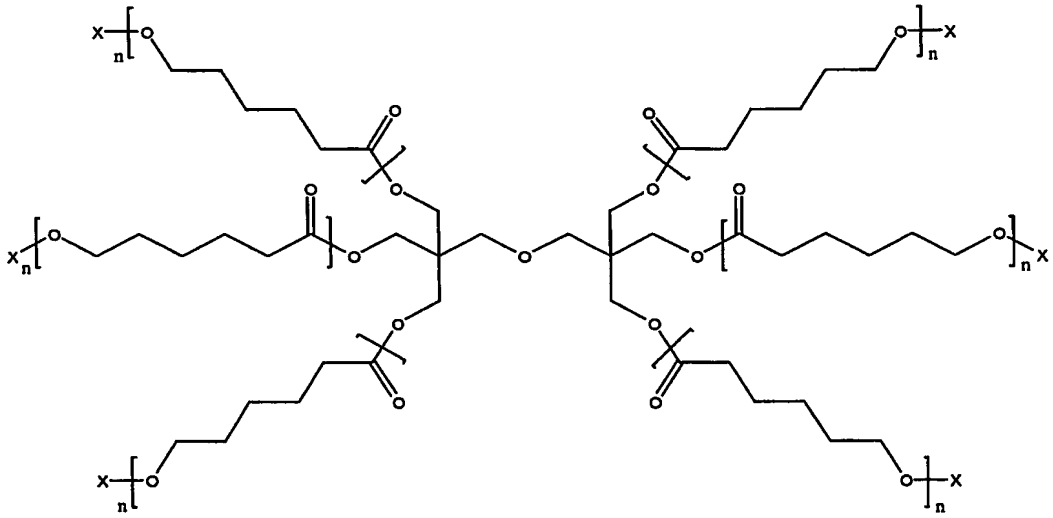


상기식중, X는 -CONH-$(CH_2)_3$-Si$(OC_2H_5)_3$, -CH $_2$CH(CH_3)-$CH_2O(CH_2)_3$-Si$(CH_3)_2(OC_2H_5)$, -CH_2 CH(OH)-CH_2O(CH $_2)_3$-Si$(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 또는 -CH_2CH(OH)-$CH_2O(CH_2)_3$-Si$(CH_3)(OCH_3)_2$이고, n은 2 내지 20이다.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 상기 방사형의 기공 유도체 고분자가 화학식 3로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

[화학식 3]



상기식중, X는 -CONH-$(CH_2)_3$-Si$(OC_2H_5)_3$, -CH $_2$CH(CH_3)-$CH_2O(CH_2)_3$-Si$(CH_3)_2(OC_2H_5)$, -CH_2 CH(OH)-CH_2O(CH $_2)_3$-Si$(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 또는 -CH_2CH(OH)-$CH_2O(CH_2)_3$-Si$(CH_3)(OCH_3)_2$이고, n은 2 내지 20이다.

【청구항 14】

제1항에 있어서, 상기 방사형의 기공 유도체 고분자의 중량 평균 분자량은 500-20,000 g/mol이고, 상기 유기 실리케이트 고분자의 중량 평균 분자량은 3,000-20,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

【청구항 15】

제1항에 있어서, 상기 유기/무기 혼성 고분자의 중량 평균 분자량은 3,000 내지 100,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

【청구항 16】

제1항에 있어서, 상기 방사형의 기공 유도체 고분자는 1-50 중량%이고, 유기 실리케이트 고분자는 50-99 중량%인 것을 특징으로 하는 유기실리케이트 고분자 복합체.

【청구항 17】

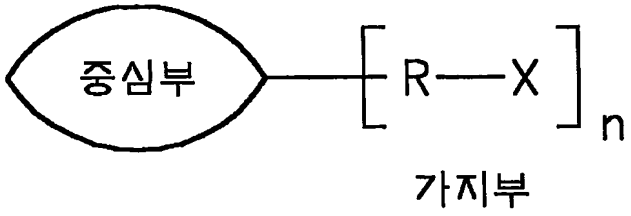
제1항 내지 제16항중 어느 한 항의 유기 실리케이트 고분자 복합체를 포함하는 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막을 채용한 반도체 소자.

【청구항 18】

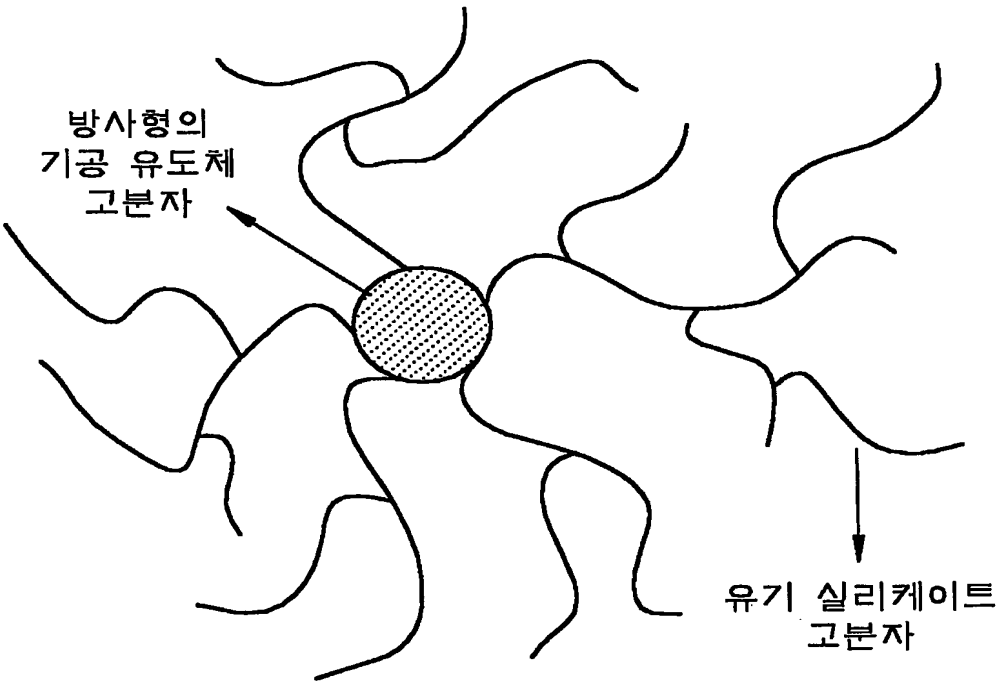
제17항에 있어서, 상기 유기 실리케이트 고분자 복합체 박막의 유전율이 1.40 내지 2.00 인 것을 특징으로 하는 반도체 소자.

【도면】

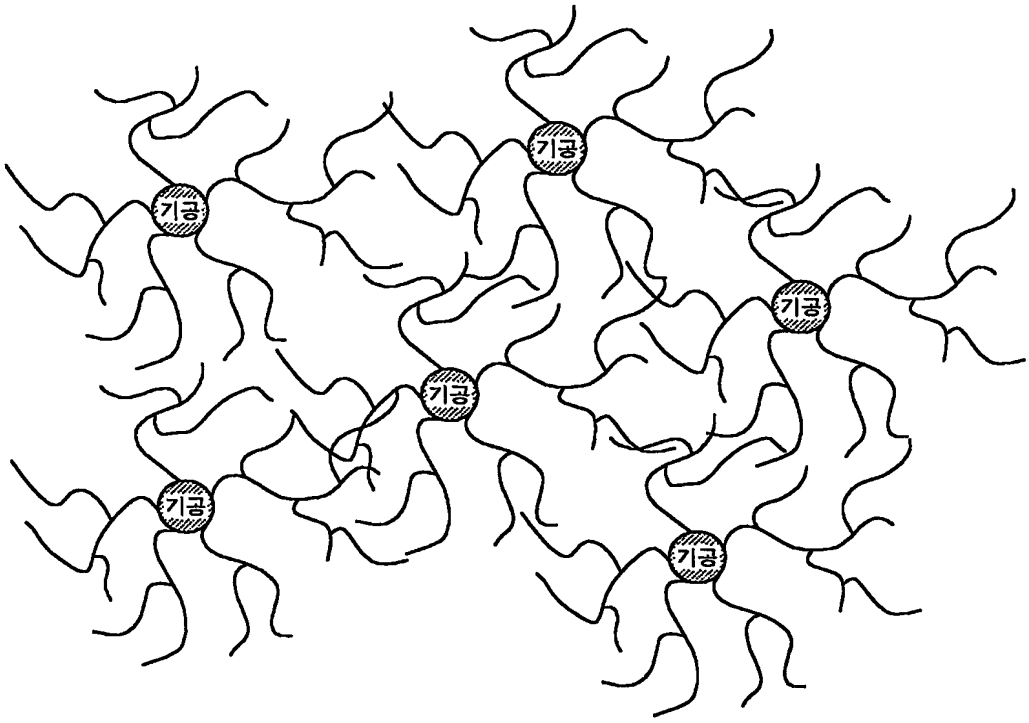
【도 1】



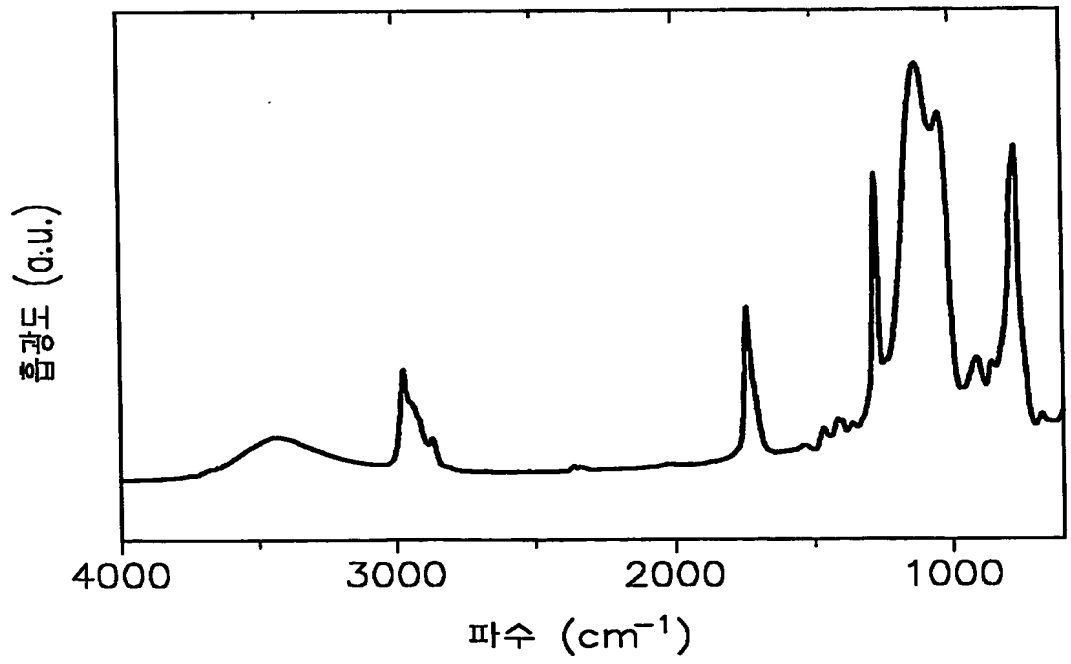
【도 2】



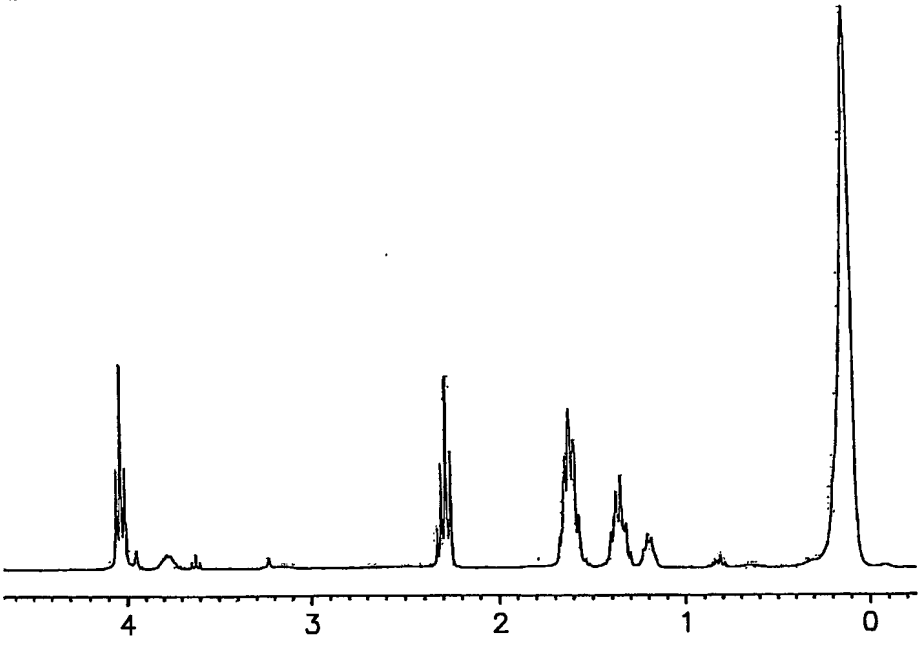
【도 3】



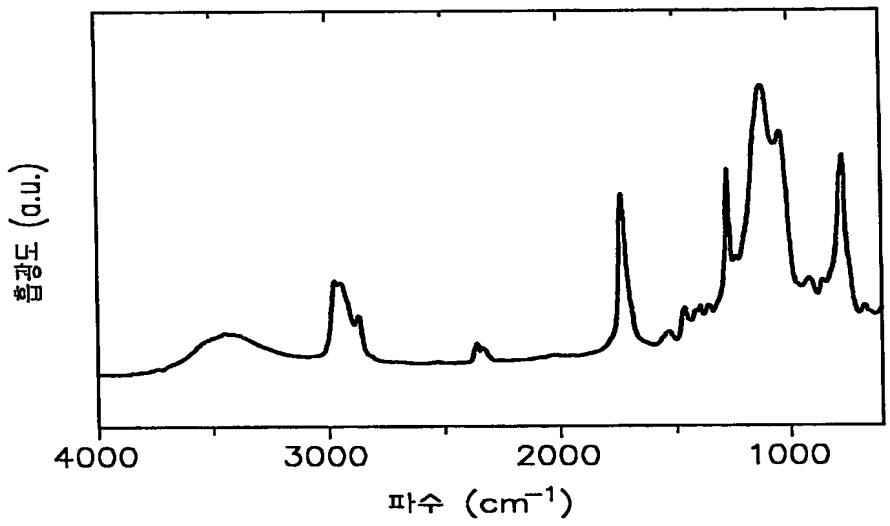
【도 4】



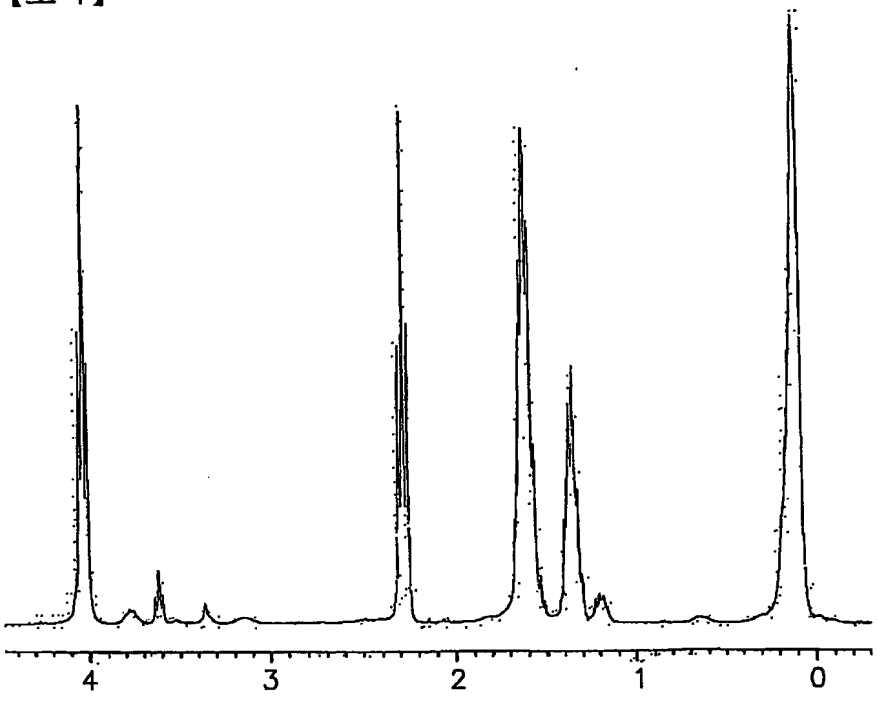
【도 5】



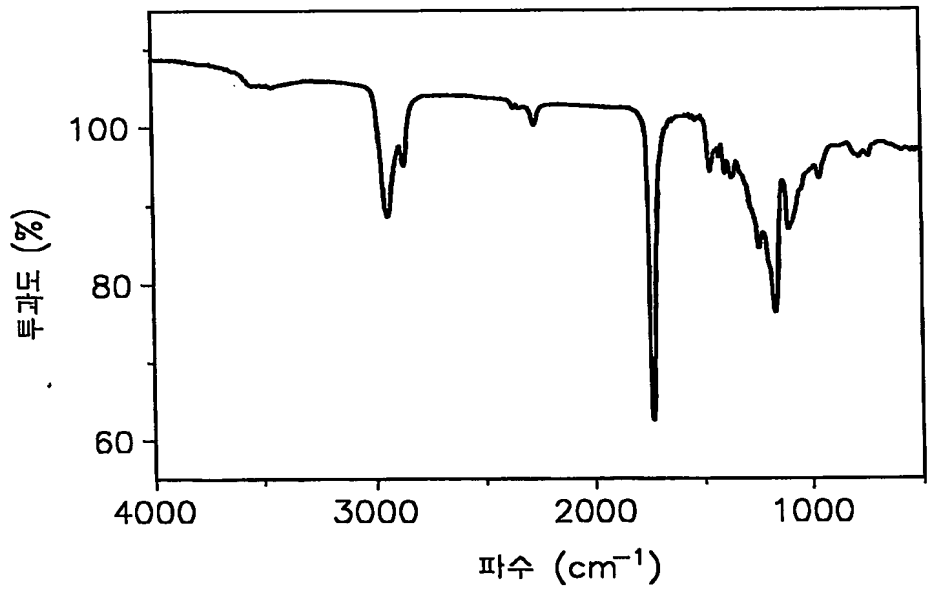
【도 6】



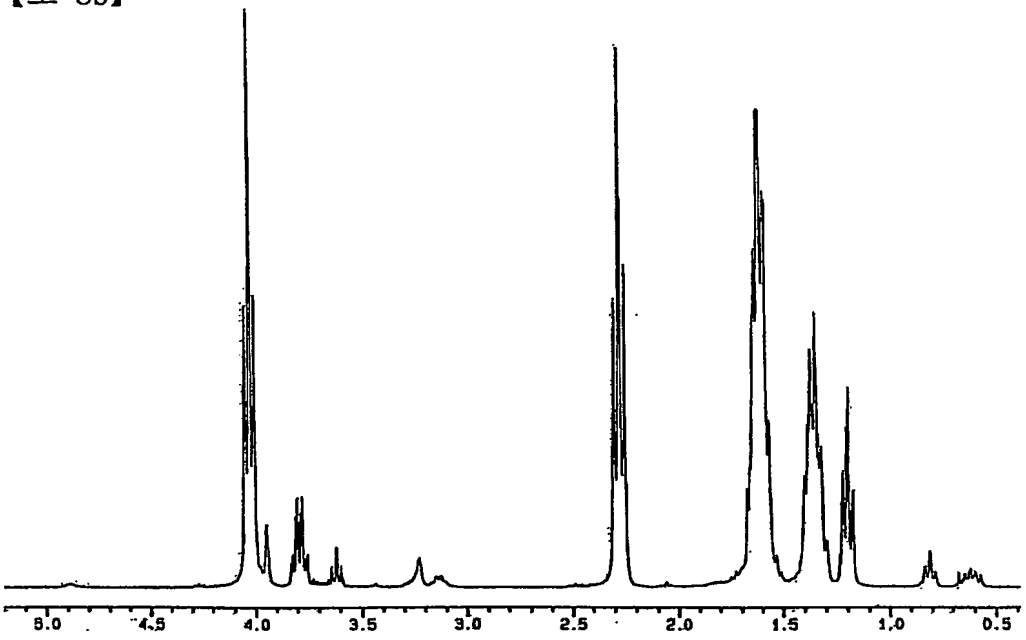
【도 7】



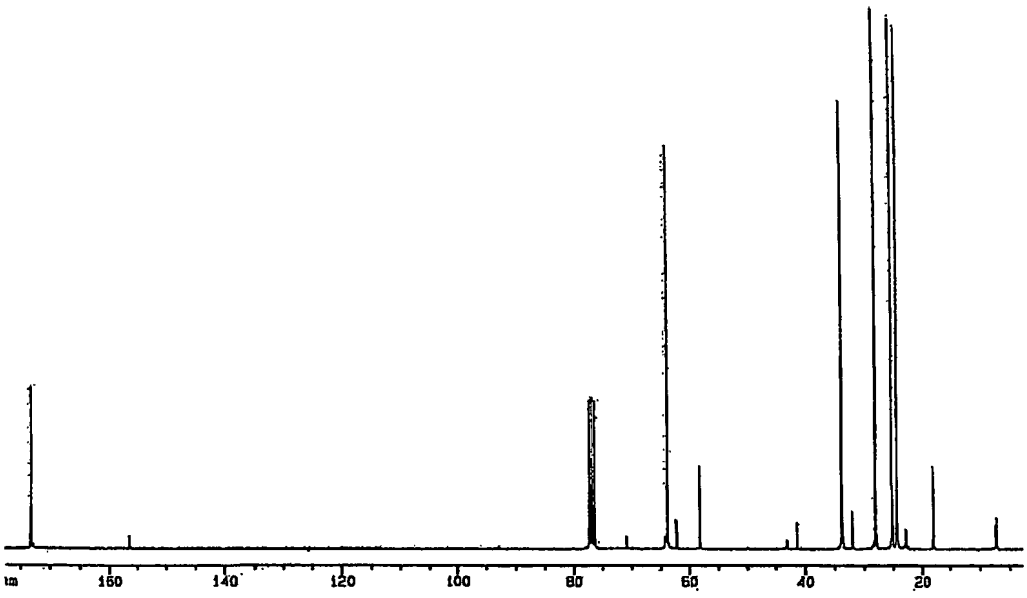
【도 8a】



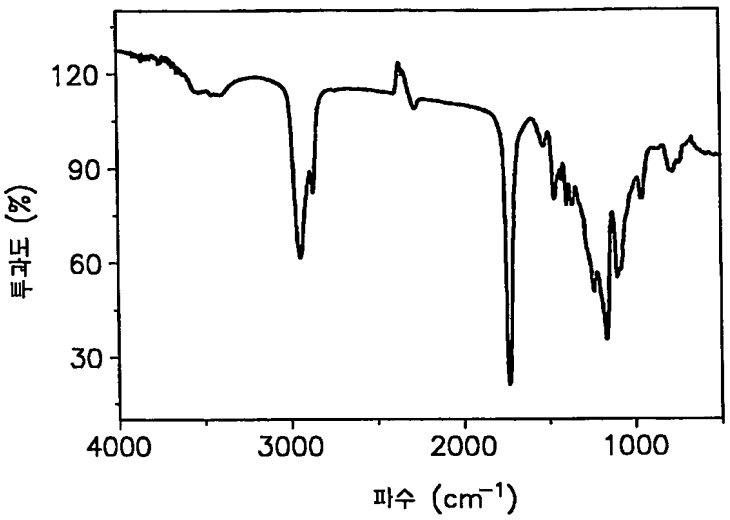
【도 8b】



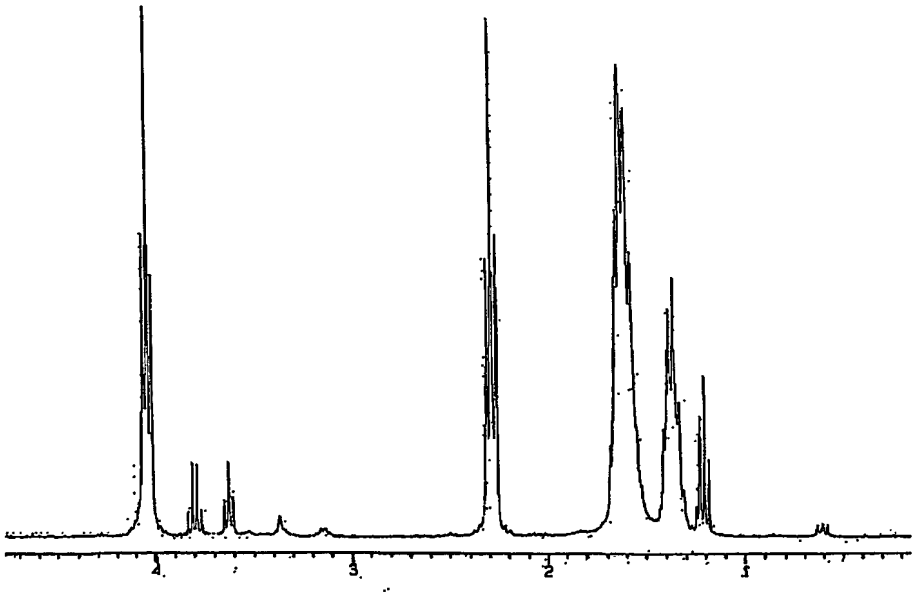
【도 8c】



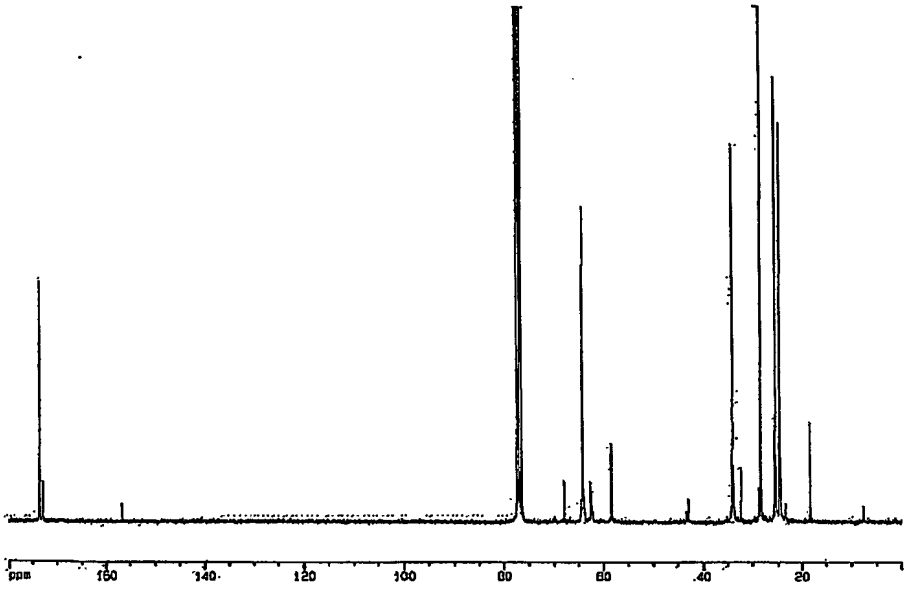
【도 9a】



【도 9b】



【도 9c】



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.